



Description of FR1199960

Print

Copy

Contact Us

Close

## Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

Improvements with the phosphors. The invention is relative with the materials luminescentes, which, subjected to a radiation a length of given wave, emit a radiation of one or several other lengths of waves, or so emit a radiation when they are subjected to a beam of charged particles, like the cathodic rays.

The most conventional phosphors absorb the ultraviolet or cathodic rays and emit light in the visible area of the spectrum.

The ultraviolet radiation divides approximately, in three areas - the short ultraviolet ray (U.V.C.) consisting in an adjacent radiation of the line of resonance of the mercury vapor with low-pressure 2 537 Å - the ultraviolet ray mean (U.V.M.) containing the strip érythémale adjacent of 3 000 Å - long ultraviolet ray (U.V.L.) around 3 650 Å who is produced readily with the other ones radiates ments U.V. by the mercury vapor with high pressure. The ultraviolet radiation short is harmful with the eye, but not the radiation of long wave to 3 000 Å.

The number of excited phosphors by the UVC is very large, but the number of those excited by the UVL small, is limited to the formed phosphors of alkaline-earth sulphides, of sulphides of zinc and zinc-cadmium, some varnish and insulated dyeings and some materials, like halophosphates of barium activated with uranium, the arsenate of activated magnesium to manganese, etc. These phosphors are used for publicity and decoration, like for the improvement of the color of the light of the lamps with mercury vapor with high pressure. For this last use, single of the inorganic materials luminescentes can be incorporated in the lamps.

An excitable phosphor by UVL, in accordance with the invention, consists of the antimonate of strontium or calcium moniate activated with bismuth.

The luminescent compound, in each case, as much as allow to affirm, diffraction x-rays and the proportion of the materials pré mières providing the improved materials luminescentes, appears to be it pyroantimonate of formula  $2MO Sb_2 O_7$ , in which  $M = Ca$  or  $Sr$ ; the mell their results are obtained with a lightweight excess of  $Sb_2 O_3$ , beyond the proportions corresponding with the mixture front cooking. In the case of the compound to calcium, luminescence is detectable when the molecular report/ratio CAD:  $Sb_2 O_3$ , are between 1: 0,333 and 1: 1, but luminescence grows strong lies when the report/ratio varies from 1: 0,533 and 1: 0,563.

The proportion of Giving B1203 the improved results, varies between 1 molecule of CAD for 0,0042 mol. of B'203 and 1 mol. of CAD for 0,0047 mol. of B1203. A change of proportion of 1: 0,003 or 1: 0,007 of the bases above reduced brightness of the phosphor of several times its value. The compound with Sr is the improved one, by using the same proportions mole culares of  $SrO$ ,  $Sb_2 O_3$  and B1203 that in the case of the compound with Ca.

For the starting materials, one prefers to use  $CaCO_3$  or  $SrCO_3$ ,  $Sb_2 O_3$ , 1340, of the usual purity and smoothness in the manufacture of the phosphors.

The starting materials, in wanted proportions, are mixed intimately and fired in a furnace with muffle, the air, <B> 1000-1100</B> °C. Pendant cooking, compounds of Ca or Sr combined with  $Sb_2 O_3$ , and also from  $Sb_2 O_3$ , pass under the oxidation of the trivalent state to the state penta- are probably worth. Two or three one hour cookings each one are sufficient when small quantities of phosphor are manufactured, the first with <B> 1000</B> °C, the following ones with <B> 1050</B> °C and <B> 1100</B> °C. Like examples of preparation of the according phosphors to the invention, one can quote Example 1. - To mix intimately EMI0002.0002

$CaCO_3$  <SEP> 7,5 <SEP> G <SEP> (0,075 <SEP> mol. <SEP> (G)  
<Tb>  $Sb_2 O_3$  <SEP> 1. 'R <SEP> G <SEP> (0,0413 <SEP> mol. /g)  
<Tb> B1203 <SEP> 0,15 <SEP> G <SEP> (0,0003 <B> 22</B> <SEP> mol. /g) To heat with <B> 1000</B> °C in a gondola with molten quartz lid. After cooling, to crush out of powder fine and to reheat like before <B> 1050</B> °C with <B> 1100</B> °C, pendant one hour. To repeat last cooking.

The phosphor must be almost white in the light of the day and show a fluo glossy blue rescence under the excitation UVL or UVM.

<I> Example 2. </I> - To treat exactly as in example 1, a mixture of 11,07 G  $SrCO_3$  0,075 mol. /g) instead of 7,5 G of  $CaCO_3$ . Material obtained is almost white in the light of the day, and watch a glossy green fluorescence under the excitation by UVL and UVM.

▲ top

In general, these phosphors, according to the invention, are effective under the excitation by the ultra purple one until approximately 3 000 Å, but do not answer very so the short ultraviolet ray and the cathodic rays.



Perfectionnements aux matières luminescentes.

THE BRITISH THOMSON-HOUSTON COMPANY LIMITED résidant en Grande-Bretagne.

Demandé le 18 juillet 1958, à 14<sup>h</sup> 50<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 22 juin 1959. — Publié le 17 décembre 1959.

(Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 19 juillet 1957, au nom de la demanderesse.)

L'invention est relative aux matières luminescentes, qui, soumises à un rayonnement d'une longueur d'onde donnée, émettent un rayonnement d'une ou de plusieurs autres longueurs d'ondes, ou bien émettent un rayonnement lorsqu'elles sont soumises à un faisceau de particules chargées, comme les rayons cathodiques.

Les matières luminescentes les plus usuelles absorbent les rayons ultra-violets ou cathodiques et émettent de la lumière dans la région visible du spectre.

Le rayonnement ultra-violet se divise en gros, en trois régions — l'ultra-violet court (U.V.C.) consistant en un rayonnement voisin de la raie de résonnance de la vapeur de mercure à basse pression 2 537 Å — l'ultra-violet moyen (U.V.M.) contenant la bande érythémale voisine de 3 000 Å — l'ultra-violet long (U.V.L.) autour de 3 650 Å qui est produit facilement avec les autres rayonnements U.V. par la vapeur de mercure à haute pression. Le rayonnement ultra-violet court est nuisible à l'œil, mais pas le rayonnement de longueur d'onde supérieure à 3 000 Å.

Le nombre de matières luminescentes excitées par l'UVC est très grand, mais le nombre de celles excitées par l'UVL est petit, limité aux matières luminescentes formées des sulfures alcalino-terreux, des sulfures de zinc et zinc-cadmium, certains vernis et teintures et quelques matières isolées, comme les halophosphates de baryum activé à l'uranium, l'arséniate de magnésium activé au manganèse, etc. Ces matières luminescentes sont utilisées pour la publicité et la décoration, ainsi que pour l'amélioration de la couleur de la lumière des lampes à vapeur de mercure à haute pression. Pour ce dernier emploi, seules des matières luminescentes inorganiques peuvent être incorporées dans les lampes.

Une matière luminescente excitable par UVL, conformément à l'invention, consiste en l'anti-

moniate de calcium ou de strontium activé au bismuth.

Le composé luminescent, dans chacun des cas, autant que permettent de l'affirmer, la diffraction des rayons X et la proportion des matières premières fournissant les meilleures matières luminescentes, paraît être le pyroantimoniate de formule  $2\text{MO Sb}_2\text{O}_3$  dans laquelle  $\text{M} = \text{Ca}$  ou  $\text{Sr}$ ; les meilleurs résultats sont obtenus avec un léger excès de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  au delà des proportions correspondant au mélange avant cuisson. Dans le cas du composé au calcium, la luminescence est détectable lorsque le rapport moléculaire  $\text{CaO} : \text{Sb}_2\text{O}_3$  se trouve entre 1 : 0,333 et 1 : 1, mais la luminescence croît fortement lorsque le rapport varie de 1 : 0,533 et 1 : 0,563.

La proportion de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  donnant les meilleurs résultats, varie entre 1 molécule de  $\text{CaO}$  pour 0,0043 mol. de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et 1 mol. de  $\text{CaO}$  pour 0,0047 mol. de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Un changement de proportion de 1 : 0,003 ou 1 : 0,007 des bases ci-dessus réduit la brillance de la matière luminescente de plusieurs fois sa valeur. Le composé au Sr est le meilleur, en utilisant les mêmes proportions moléculaires de  $\text{SrO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  que dans le cas du composé au Ca.

Pour les matières de départ, on préfère utiliser  $\text{CaCO}_3$  ou  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , de la pureté et finesse habituelles dans la fabrication des matières luminescentes.

Les matières de départ, en proportions voulues, sont mélangées intimement et cuites dans un four à moufle, à l'air, à 1 000-1 100 °C. Pendant la cuisson, les composés de Ca ou Sr combinés au  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , et également de Sb, passent sous l'oxydation de l'état trivalent à l'état pentavalent probablement. Deux ou trois cuissons d'une heure chacune sont suffisantes lorsqu'on fabrique de petites quantités de matière luminescente, la première à 1 000 °C, les suivantes à 1 050 °C et 1 100 °C.

[1.199.960]

— 2 —

Comme exemples de préparation des matières luminescentes conformes à l'invention, on peut citer :

*Exemple 1.* — Mélanger intimement :

CaCO <sub>3</sub>	7,5 g	(0,075 mol./g)
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12 g	(0,0413 mol./g)
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15 g	(0,000322 mol./g)

Chauffer à 1 000 °C dans une nacelle à couvercle en quartz fondu. Après refroidissement, broyer en poudre fine et recuire comme auparavant de 1 050 °C à 1 100 °C, pendant une heure. Répéter la dernière cuisson.

La matière luminescente doit être presque blanche à la lumière du jour et montrer une fluorescence bleue brillante sous l'excitation UVL ou UVM.

*Exemple 2.* — Traiter exactement comme dans l'exemple 1, un mélange de 11,07 g de SrCO<sub>3</sub>, 0,075 mol./g) au lieu de 7,5 g de CaCO<sub>3</sub>. La matière

obtenue est presque blanche à la lumière du jour, et montre une fluorescence verte brillante sous l'excitation par UVL et UVM.

En général, ces matières luminescentes, selon l'invention, sont efficaces sous l'excitation par l'ultra violet jusqu'à environ 3 000 Å, mais ne répondent pas très bien à l'ultra-violet court et aux rayons cathodiques.

#### RÉSUMÉ

Matière luminescente pour l'excitation par rayonnement ultra-violet supérieur à 3 000 Å environ, constituée par un antimoniate de calcium ou de strontium activé au bismuth. L'antimoniate de calcium fournit une luminescence bleue, l'antimoniate de strontium, une luminescence verte.

THE BRITISH THOMSON-HOUSTON  
COMPANY LIMITED.